

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-94927

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月28日

C 07 C 21/24
25/18
33/24
33/46
43/208217-4H
8217-4H
7457-4H
7457-4H
7419-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 置換〔1, 1'-ビフェニル〕-3-イルメチル化合物

⑯ 特 願 昭59-188982

⑰ 出 願 昭54(1979)11月9日

⑱ 特 願 昭55-500106の分割

優先権主張 ⑲ 1978年12月4日 ⑳ 米国(US)㉑ 966405

⑳ 発 明 者 ブルマー アーネスト アメリカ合衆国14120ニューヨーク州ノース トナワンダ
ロックハート スウィート ホーム ロード 3400㉒ 出 願 人 エフ エム シー コ アメリカ合衆国19103ペンシルバニア州 フィラデルフィ
ーボレイション ア マーケットストリート2000

㉓ 代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメ
チル化合物

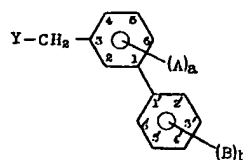
2. 特許請求の範囲

1. Yがヒドロキシル又はプロモであり、そし
て

bが0でありaが1~4であつてかつ

aが1のときはAが2-, 4-又は6-ハロ、
4-700, 4-フルオロ
5-フルオロ、2低級アルキル、2-トリフ
ルオロメチルであり、またaが2のときはAがフルオロ、2及び4-
クロロ、又は2及び4-プロモであり、
また、aが3又は4のときはAがフルオロで
あるか、又は

aが0であつてbが1~5であつてかつ

bが1のときはBがハロ、2'又は3'-低級ア
ルキル、2'又は3'-トリフルオロメチル、又
は2'又は3'-低級アルコキシであり、またbが2のときはBがフルオロ、2'及び4'-ク
ロロ、2'及び4'-プロモであり、また
bが3、4又は5のときはBがフルオロであ
ることを特徴とする式の置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチ
ル化合物。

特開昭60- 94927(2)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は生物に影響を与える組成物の分野に関するものであり、より特定の言え、ピレスロイド殺虫剤である新規なカルボン酸エステル類の中間体に関する。

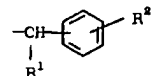
ピレスロイド類は殺虫剤として興味を持たれてから長くなる。ピレスリン類が有微エステルであることが発見されて以来、エステル結合のいずれかの側にあるカルボン酸部分及びアルコール部分に於て種々の合成的修飾がなされてきた。多くの合成ピレスロイドは天然のピレスリン類よりもより有効であり、最近の修飾は絶えずつきまといいたピレスリンの問題-空気及び光に対する不安定さを克服した。

(従来技術)

前記のエステルのカルボン酸部分は3の位置に種々の置換基を有する2,2-ジメチルシクロプロパン-1-カルボン酸であることが多い。現在の商業的に興味あるピレスロイドの類は3の位置に2,2-ジハロエチル基を含む。例えば3-(2,2-ジクロロエチル)及び3-(2,2-ジブロモ

エチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸単位を含むピレスロイド類が1977年5月17日発行のエリオット(Elliott)等の、米国特許第4,024,163号に開示されている。

前述のエステルのアルコール部分に於ける多くの変更も開示されている。現在商業的に興味を持たれる最も活性の強いピレスロイド中に現われるアルコールは先行技術中に於て良く知られ構造式



によつて記述され式中H¹は水素原子、アルキニル基、メチル基、又はシアノ基であり、またR²はフェノキシ基、ベンジル基、又はフェニルチオ基である。代換的なアルコール類は3-フェノキシベンジルアルコール及びα-シアノ-3-フェノキシベンジルアルコールである。

エム エリオット(M. Elliott) *Bull. Wild. Hlth. Org.* 44, 315 (1970) によれば「強力なピレスリン様活性」にはHO-(C-D-E-F)によつて裂わされ

るアルコール部分が或る構造上の単位を含むことが「必須」である。単位Cがアルコールの酸素原子Oのみならず単位D、シクロペンテノロン環の残部、ベンゼン又はフラン環、又はC≡Cにも化学的に結合している四面体炭素原子であつて、従つて「C、D及びEの炭素原子が同一平面上である」ことが必要である。単位Eは-CH₂-、-O-、又は-CO-、又は不飽和中心F(オレフィン性又はアセチレン性結合、二重結合の共役系、又は芳香族環)がC、D及びEによつて決まる方向に対して斜め(Skew)の位置を採ることが出来る様な立体的に均等の結合である、現在商業的に興味のあるピレスロイドエステルのうち最も活性のあるもののアルコール部分はすべて結合単位E例えば-O-を上記名を挙げた代換的アルコール中に含有している。1978年12月19日発行の米国特許第

4,130,657号は、結合単位Eは要求されず、ハロゲンが塩素又は臭素であるところの(1,1'-ビフェニル)-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボ

キシレートが殺虫及び殺ダニ活性を示すことを開示している。

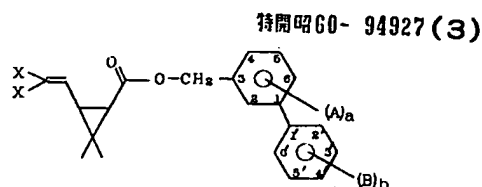
本発明ははつきりした殺虫及び殺ダニ活性を示し、その活性が特に長続きのする、ビフェニル単位のベンゼン環上にハロ、ハロアルキル、低級アルキル、低級アルコキシ、及びニトロから選ばれる置換基を有する(1,1'-ビフェニル)-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートを提供する。

3-フェノキシベンジルエステルの様に、新規ピレスロイド類は幾何及び光学異性の両方共が可能であり、生物学的活性は特定異性体によつていくらか変わる。置換(1,1'-ビフェニル)-3-イルメチル3-(2,2-ジクロロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートの純粋なシス幾何異性体は純粋なトランス異性体よりも普通より活性のある殺虫及び殺ダニ剤であつて、置換(1,1'-ビフェニル)-3-イルメチル3-(2,2-ジクロロエチル)-2,2-ジメチルシ

クロプロパンカルボキシレートはシス／トランス比の関数である。

ラセミ体エステル製造及び試験を特定して以下に記載しているが、純粋な光学異性体も異なる程度に於いて生物活性を發揮する。ここで使用する「置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート」という用語は名を挙げた化合物のすべての光学的及び幾何学的異性体及びそれらの混合物を総称的に包含することを意図するものである。アルキル及びアルコキシを修飾する「低級」という用語は1~6好ましくは1~4個の炭素原子の線状又は分枝状鎖を意味する。単独で用いられ又はアルキルを修飾する「ハロ」という用語はフッ素、塩素、又はしゅう素を意味する。

本発明の置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートは式



によつて表わされ、ここでXはクロロ、又はプロモであり、また、bは0、aは1-4でかつaが1のときはAは2-, 4-, 又は6-ハロ、5-フルオロ、2-低級アルキル、2-トリフルオロメチルであり、またaが2のときはAはフルオロ、2及び4-クロロ、又は2-及び4-プロモであり、またaが3又は4のときはAはフルオロであり、又は

aは0、bは1-5でかつbが1のときはBはハロ、2'又は3'-低級アルキル、2'又は3'-トリフルオロメチル、又は2'又は3'-低級アルコキシであり、またbが2のときはBはフルオロ、2'及び4'-クロロ、2'及び4'-プロモであり、またbが3、4又は5のときはBはフルオロである。

一般にXがクロロであることが、ジクロロエテ

ニル化合物が製造するのにより安いから好ましい。低級アルキル及び低級アルコキシ置換基のうち、メチル及びエチル及びメトキシ及びエトキシが好ましい。aが0である化合物は好ましく、特に単一の置換基Bを2'の位置に含むものは好ましい。この型の最も好ましい化合物は(2'-フルオロ-〔1,1'-ビフェニル〕-3-イル)メチル3-(2,2-ジクロロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート及び(2'-メチル-〔1,1'-ビフェニル〕-3-イル)メチル3-(2,2-ジクロロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートである。1個より多くの置換基Bが存在するときはこれらがハロ特にフルオロであることが好ましい。

bが0であるこれらの化合物のうち、(2-メチル-〔1,1'-ビフェニル〕-3-イル)メチル3-(2,2-ジクロロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートは非常に活性があり、ハロ置換化合物のうち、Aがフルオロ又はクロロ、特にフルオロであることが好ましい。

化合物が2-ハロ置換基を有するときには、これが4の位位でも置換されていることが好ましい。これらの後者の化合物のうち、シス異性体は特に活性であり、従つて好ましい。シス異性体のうち最も好ましいものは(2,4-ジクロロ-〔1,1'-ビフェニル〕-3-イル)-メチルシス-3-(2,2-ジクロロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート及び(2,4-ジフルオロ-〔1,1'-ビフェニル〕-3-イル)メチルシス-3-(2,2-ジクロロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートである。

本発明の意図されるものの中には、置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートの殺虫剤又は殺ダニ有効量の農業上受け入れられる担体と混合されたものからなる殺虫殺ダニ組成物、及び抑制を望む場所に置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエテニル)-2,2-ジメチルシクロプロ

特開昭60- 94927 (4)

ペンカルボキシレートの殺虫又は殺ダニ有効量を適用することからなる昆虫又はダニを抑制する方法とがある。

本発明の中間体からつくられる置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートは、3-(2,2-ジハロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボニルクロリドと適当に置換された〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチルアルコールとの間の反応か、又は1979年5月2日発行のヨーロッパ特許庁公告第1717号に開示される様にナトリウム又はカリウム3-(2,2-ジハロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートを置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチルプロミドと反応されることによるかのいずれかにより製造される。これらの合成は下の実施例1及び2に例示される様に本発明の方法である。

3-(2,2-ジクロロエチル)-及び3-(2,2-ジプロモエチル)-2,2-ジメチルシ

クロプロパンカルボン酸及び対応するカルボニルクロリドは米国特許第4,024,163号及びColl.

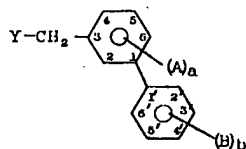
Czech. Chem. Comm., 24, 2230 (1959) 中に開示された方法によつて得られる。これらの開示も参照によつてここに取り入れる。

純粋なシス又はトランスシクロプロパンカルボキシレートは純粋なシス又はトランスシクロプロパンカルボン酸誘導体を適当な置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル化合物と反応させるか又はクロマトグラフ法を使用してシス、トランス混合物を分離するかのいずれかによつて製造される。

シス及びトランス異性体の同定はそれらのNMRスペクトル、特にそれぞれトランス及びシス異性体に対する5.44~5.71 ppm及び6.10~6.40 ppmのパターンを参照することによつて確立される。

置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル化合物は、殺虫エステルの製造に於ける中間体であつて、新規な合成物であり本発明の範囲に含まれ

る。これらの中間体は式



によつて記述され、ここでYはヒドロキシ又はプロモであり、そしてbは0、aは1~4でかつaが1のときはAは2-~~ハロ~~^{4-7pp, 4-7A, 10,}又は6-ハロ、5-フルオロ、2-低級アルキル、2-トリフルオロメチルであり、またaが2のときはAはフルオロ、2及び4-クロロ、又は2及び4-プロモであり、またaが3又は4のときはAはフルオロであり、又は

aは0、bは1~5でかつbが1のときはBはハロ、2'又は3'-低級アルキル、2'又は3'-トリフルオロメチル、又は2'又は3'-低級アルコキシ、またbが2のときはBはフルオロ、2'及び4'-クロロ、2'及び4'-プロモであり、またbが3、4又は5であるときはBはフルオロである。

メチル、エチル、及びメトキシ、エトキシはそれぞれ好ましい低級アルキル及び低級アルコキシ置換基である。

aが0である化合物は望ましく、特に単一の置換基Bを2'-位置に含むもの、とりわけ、フルオロ又はメチルを含むものは望ましい。1個より多くの置換基Bが存在するときにはそれらはハロ、特にフルオロであることが望ましい。bが0である化合物のうち、Aがフルオロ又はクロロ特にフルオロであるのが好ましい。化合物が2置換を有するときは、Aがハロのときはこれが4の位置で置換されているのも好ましい。2-メチル〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル化合物類は魅力的である。

置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチルアルコール及びプロミド中間体は望む特定化合物に依存して1又はそれ以上の幾つかの異なつた方法により得られる。これらの方法A~Cは下に記される。更にこれらの方法の1つによつて製造される置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチルア

特開昭60- 94927(5)

ルコールはエーテル中のアルコール溶液を三臭化磷又は五臭化磷で処理することによつて対応する置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチルプロミドに変換できる。同様に置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イル-メチルプロミドはまずこのプロミドを酢酸中の酢酸ナトリウムで処理し、次にこのようにして製造されたビフェニルアセテートをメタノール中の水酸化ナトリウムで処理することによつて対応するアルコールに変換することが出来る。これらの技術は先行技術中で入手可能である。

表1は本発明範囲内の中間体からつくられた置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジフルオロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートの実施例を挙げている。

表2は表1の例として挙げられた殺虫エステル、エステルの製造に使用の置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチルアルコール又はプロミドの製造方法、及び中間体アルコール又は

プロミドの物理的性質を表にしている。

他に示さなければ温度はすべて摂氏でありかつ圧力は水銀mmである。CDC₆₁₃中のNMRスペクトルからのプロトンの化学シフトはテトラメチルシランに関してppmで報告してある。

方法A

(A)の置換基を有する3-プロモメチル〔1,1'-ビフェニル〕化合物はジアゾトリアセーション反応の変法で製造される。従つて適当に置換されたメタトルイジンはアセトアミドに変換され、これはニトロシル硫酸で処理されて対応するニトロソアセトアミドを与え、これをしてベンゼン中で分解して置換3-メチルビフェニルにする。N-プロモコハク酸イミドによる処理は3-プロモメチル化合物を与える。

例えばピリジン(14.1ml, 0.19モル)中の2,4-ジフルオロ-3-メチルアニリン(24.3g, 0.17モル)の攪拌した溶液に塩化アセチル(13.3ml, 0.19モル)をゆつくりと加えた。

完全に添加後、反応混合物を3時間室温で攪拌

し次に1時間加熱した。反応混合物をジエチルエーテルで4回抽出した。一緒にした抽出物を水で3回洗い、水性2%塩化水素酸で2回、水、次に水性5%重炭酸ナトリウム、水、そして水性飽和塩化ナトリウム溶液の順で洗った。有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥しそしてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、固体残渣として2,4-ジフルオロ-3-メチルアセトアニリド(27.4g)を得た。

300mlのベンゼン中の2,4-ジフルオロ-3-メチルアセトアニリド(13.7g, 0.074モル)の攪拌した溶液に酢酸ナトリウム(12.1g, 0.148モル)を加えた。混合物を5℃に冷却し、硫酸水素ニトロシル(9.4g, 0.074モル)を一部分として加えた。反応混合物を2時間0℃で攪拌した。反応混合物を次に室温まで温まるようにし、次に還流下で1.5時間加熱した。反応混合物を冷却し、水で2回、10%炭酸ナトリウム水溶液で2回、水で2回、5%重炭酸ナトリウム水溶液で2回、水で2回、そして次に水性飽和塩化ナトリウム溶液

で洗った。有機層を分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そしてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ固体残渣にした。残渣をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーにより精製して2,4-ジフルオロ-3-メチル〔1,1'-ビフェニル〕(2.2g)を油として与えた。

100mlの四塩化炭素中の2,4-ジフルオロ-3-メチル〔1,1'-ビフェニル〕(2.2g, 0.011モル)及びN-プロモコハク酸イミド(1.9g, 0.011モル)の攪拌された溶液を250ワット赤外線ランプで4時間照射した。反応混合物をランプの熱で還流させた。反応混合物を次にろ過し、そしてフィルターケーキを四塩化炭素3部分で洗った。洗液とろ液を一緒にして減圧下で蒸発させ油として3-プロモメチル-2,4-ジフルオロ〔1,1'-ビフェニル〕(3.5g)を与え、このNMRスペクトルは名前を挙げた化合物に予想されるものと一致した。

この方法で製造できるものとして表2に挙げた置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル化合

特開昭60- 94927(6)

物のほか、3-プロモメチル-5-フルオロ、3-プロモメチル-6-プロモ、及び3-プロモメチル-2,4-ジプロモ-[1,1'-ビフェニル]も方法Aによつて製造される。

実施例I

(2,4-ジフルオロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチル3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

75 mlのヘプタン中のシス-3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸(2.2 g、0.11モル)の混合物に5 mlの水中の水酸化ナトリウム(0.42 g、0.011モル)を加えた。混合物を酸が溶解するまで攪拌した。水を次に蒸留で除き、反応混合物の容積を50 mlに減らした。反応混合物に35 mlのアセトニトリル中の3-プロモメチル-2,4-ジフルオロ-[1,1'-ビフェニル](3.0 g 0.011モル)及び0.1 gの1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンを加えた。混合物を回流下3時間加熱した。溶媒を次に

減圧蒸発で除き、残液を水とジエチルエーテルの間に分配した。エーテル相は2部分の水性2%塩酸、2部分の水、2部分の10%水性炭酸ナトリウム、2部分の水及び1部分の水性飽和塩化ナトリウム溶液の順で洗った。洗ったエーテル性溶液を硫酸マグネシウム上で乾燥し、エーテルを減圧下で蒸発させた。油性の残留物はシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーでヘキサンで溶離して精製した。これで表1の実施例XIVの(2,4-ジフルオロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス-3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート(1.8 g)を与えた。

方法B

3-プロモメチル[1,1'-ビフェニル]化合物、特にB置換基を有するものは一般にアセト酢酸エテルの置換ベンズアルデヒドとのクネーフェナーゲル(Knoevenagel)縮合の延長によつて製造される。生じる α,β -不飽和メチルクトンは水素化ホウ素ナトリウムでアルコールに還元し、これを

同時に硫酸又は木炭上のパラジウムのいずれかで脱水及び脱水素し、続いてN-プロモコハク酸イミドで処理する。

例えば、攪拌しながら2-フルオロベンズアルデヒド(30.0 g、0.24モル)、アセト酢酸エテル(63.0 g、0.48モル)、1 mlのジエチルアミン及び15 mlのエタノールを一緒にした。発熱を混合物をおよそ2分間氷浴中で冷却することにより抑制した。反応混合物を次に室温で5日間攪拌した。毎日20%のジエチルアミンを含むエタノール性溶液の追加の1 mlを加えた。5日後、溶媒を減圧下の蒸発によつて反応混合物から除き、エテル α,α -ジアセチル- β -2-フルオロフェニルグリタレートを与えた。

エテル α,α -ジアセチル- β -2-フルオロフェニルグリタレートを真空下160~180°/10~15 mmで1時間加熱し、炭酸ガス及びエタノールを除いて5-(2-フルオロフェニル)-3-メチル-4-カルボエトキシ-2-シクロヘキセン-1-オンを製造した。粗製生成物は減圧下で蒸留し

て5-(2-フルオロフェニル)-3-メチル-4-カルボエトキシ-2-シクロヘキセン-1-オン(57.3 g)、沸点155~162°/1.2 mmを与えた。

5-(2-フルオロフェニル)-3-メチル-4-カルボエトキシ-2-シクロヘキセン-1-オン(57.3 g、0.21モル)に35 mlのエタノール及び80 mlの水中の水酸化ナトリウム(11.5 g、0.29モル)の溶液を加えた。攪拌した反応混合物を回流下で8時間加熱した。エタノールは減圧下で蒸留により除いた。そして残液をジエチルエーテルで抽出した。エーテル抽出物を硫酸ナトリウムで乾燥しろ過した。ろ液を減圧で蒸発し5-(2-フルオロフェニル)-3-メチル-2-シクロヘキセン-1-オン(42.3 g)を与えた。

400 mlのエタノール中の水素化ホウ素ナトリウム(2.0 g、0.05モル)の攪拌した混合物に1部分で50 mlのエタノール中の5-(2-フルオロフェニル)-3-メチル-2-シクロヘキセン-1-オン(42.3 g、0.21モル)を加えた。反応混

特開昭60- 94927(7)

化合物を還流下に16時間加熱した。追加の2.0gの水素化ホウ素ナトリウムを次に反応混合物に加え、還流下の加熱を更に2時間続けた。再び2.0gの水素化ホウ素ナトリウムを反応混合物に加え、還流下の加熱を2時間続けた。反応混合物を氷と共に攪拌し、次に水性10%塩酸で酸性にした。混合物をジエチルエーテルで抽出し、エーテル抽出物を重炭酸ナトリウムで飽和した水溶液で洗った。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥してろ過した。ろ液は減圧で蒸発させ油として5-(2-フルオロフェニル)-3-メチル-2-シクロヘキセン-1-オール(41.2g)を与えた。

5-(2-フルオロフェニル)-3-メチル-2-シクロヘキセン-1-オール(16.6g、0.08モル)及び硫酸(7.8g、0.24モル)の混合物を180~230°で7.5時間加熱した。反応混合物を次に室温に置きおよそ60時間してから減圧下で蒸留して2'-フルオロ-3-メチル[1,1'-ビフェニル]を与えた。

11mlの四塩化炭素中の2'-フルオロ-3-メチ

ル[1,1'-ビフェニル](1.1g、0.006モル)及びN-プロモコハク酸イミド(1.1g、0.006モル)の混合物を白色光で照射して3-プロモメチル-2'-フルオロ[1,1'-ビフェニル](1.3g)を与えた。NMRスペクトルは名前を挙げた化合物から予測されるものと一致した。

この方法で製造出来るものとして表2に挙げた置換[1,1'-ビフェニル]-3-イルメチル化合物の他に、3-プロモメチル-2-ハロ、3-プロモメチル-2-トリフルオロメチル、3-プロモメチル-2'-プロモ、3-プロモメチル-3'-プロモ、3-プロモメチル-4'-プロモ、3-プロモメチル-2'-トリフルオロメチル、3-プロモメチル-3'-低級アルコキシ、及び3-プロモメチル-2',4'-ジプロモ[1,1'-ビフェニル]も方法Bによつて製造出来る。

方法C

別の選択として、B環の置換3-プロモメチル[1,1'-ビフェニル]化合物は適当に置換されたフェニルマグネシウムプロミドを3-メチルシク

ロヘキサノンと反応させ、次に硫酸又は木炭上のパラジウムで脱水及び脱水素化をすることによつて製造され、置換3-メチル[1,1'-ビフェニル]を与え、これをN-プロモコハク酸イミドで処理する。例えばマグネシウム削り屑(4.6g、0.26モル)を火炎乾燥し、これを含むしているガラス容器を冷却し、50mlのジエチルエーテル中の3-プロモクロロベンゼン(50g、0.26モル)を加えた。反応が開始するに従い更に200mlのジエチルエーテルを加え、反応混合物を還流下に0.5時間加熱した。還流している反応混合物に滴下により0.5時間の間に100mlのジエチルエーテル中の3-メチルシクロヘキサノン(29.2g、0.26モル)を加えた。完全に添加後、反応混合物は更に0.5時間還流下で加熱し、次に50mlの塩酸を含む500mlの氷水中に注いだ。混合物は3つの200ml部分のジエチルエーテルで抽出した。一緒にした抽出物を2回100ml部分の塩化ナトリウムで飽和した水溶液で洗った。分離の後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥してろ過した。ろ液を減圧下で蒸発し

て油にした。油をギーゲルローア(球管)蒸溜系を用いて85°/0.05mmで2.5時間蒸留することにより精製して1-(3-クロロフェニル)-3-メチルシクロヘキサノン-1-オール(25g)を与えた。

1-(3-クロロフェニル)-3-メチルシクロヘキサノン-1-オール(25.0g、0.11モル)及び硫酸(7.1g、0.22モル)の混合物を250°で4.5時間加熱した。反応混合物を次に室温でおよそ60時間放置し、次にこれを減圧下で蒸留して19.5gの留出物、沸点150-165°/10mmを与えた。留出物をシリカゲル上でヘキサノンで溶離してクロマトグラフィーにかけた。溶離液は減圧下で蒸発して油として3'-クロロ-3-メチル[1,1'-ビフェニル](17.0g)を与えた。この油のNMR及びIRスペクトルは提案した構造と一致した。

100mlの四塩化炭素中の3'-クロロ-3-メチル[1,1'-ビフェニル](7.0g、0.035モル)及びN-プロモコハク酸イミド(6.4g、0.035モル)を4時間白色光で照射して3-プロモメチ

特開昭60-94927(8)

ル-3'-クロロ〔1,1'-ビフェニル〕(9.2g)を与えた。NMRスペクトルは名前を挙げた化合物に対して予想されるものと一致した。

方法D

3-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)ベンジルアルコールを次の通り製造した。アルゴン雰囲気下で3-ヨウ化安息香酸メチル(2.3g、0.009モル)及び2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル銅(2.0g、0.009モル)を50mlのトルエンに加えた。攪拌した反応混合物を還流下で2時間加熱し、次に室温に冷却した。混合物をろ過しろ液を減圧で蒸発して残留固体にした。固体をメタノールから再結晶にして3-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)安息香酸メチル(2.6g)融点104-106を与えた。

50mlの乾燥テトラヒドロフラン中の0.5gの水素化アルミニウムリチウムの-78°Cに冷却した攪拌懸濁液に滴下により50mlの乾燥テトラヒドロフラン中の3-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)安息香酸メチル(2.6g、0.009モル)を加

えた。完全に添加の後、室温に温めながら反応混合物を攪拌した。テトラヒドロフラン中の10%の水の溶液を次に反応混合物に滴下して加え過剰の水素化アルミニウムリチウムを破壊した。更に50mlの水を次に加え、液相を分離した。水層をジエチルエーテル50ml部分で2回洗った。エーテル洗液は反応混合物の有機層と一緒にして乾燥した。混合物をろ過して、ろ液を減圧蒸留して、油として3-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)-ベンジルアルコール(3.0g)を与え、これは放置すると固化した。IRスペクトルは提案構造と一致した。

方法E

3-プロモメチル-3'-メチル〔1,1'-ビフェニル〕を、3,3'-ジメチル〔1,1'-ビフェニル〕(20.0g、0.11モル)をN-プロモコハク酸イミド(18.9g、0.11モル)で130mlの四塩化炭素中の0.1gの過酸化ベンゾイルの存在下に処理することによつて製造した。反応混合物を白色光で照射すると3-プロモメチル-3'-メチル〔1,1'-

-ビフェニル〕(4.5g)を与えた。NMR及びIRスペクトルは提案構造に一致した。

方法F

3-(2-メチルフェニル)ベンジルアルコールを次の通り構造した。窒素雰囲気下で100mlの乾燥テトラヒドロフラン中のマグネシウム削り屑(3.0g、0.12モル)及び10mlの1,2-ジプロモエタンの攪拌した混合物を30°Cに加熱した。攪拌した混合物に50mlの乾燥テトラヒドロフラン中の4,5-ジヒドロ-4,4-ジメチル-2-(3-プロモフェニル)オキサゾール(26.9g、0.11モル)を滴下して加えた。完全に添加後、反応混合物を還流で1.5時間加熱した。このようにして製造されたグリニヤール試薬を冷却し、滴下ろうと中に入れ、0°Cで150mlの乾燥テトラヒドロフラン中の2-プロモトルエン(18.1g、0.11モル)及び0.5gのビス(1,3-ジフェニルホスフィン)プロパンニッケル(II)クロマトの攪拌された溶液に滴下して加えた。反応混合物の温度を添加を通じて0°Cに保つた。完全に添加後、温度を15°C上

昇させ、反応混合物を16時間攪拌し、次に還流下でおよそ24時間加熱した。反応混合物を冷却し、500mlの水に注いだ。生じた乳化液を混合物の少量を1000ml部分の水中に注ぐことによつて破壊した。各部分をトルエン200ml部分2回で抽出した。一緒にしたトルエン抽出物を減圧下に蒸発させて25gの油状残留物を与えた。一緒にした水層を3部分に分割し、各部分に10mlの6N塩酸を加えた。各部分はトルエンで抽出した。一緒にした抽出物を減圧下で蒸発させ更に8.8gの油状残留物を与えた。残留物を一緒にし、不純物をクーゲルローブ(球音)蒸留系を使用して蒸留で除いた。残留物をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーで精製し、4,5-ジヒドロ-4,4-ジメチル-2-(2'-メチル〔1,1'-ビフェニル〕-3-イル)オキサゾール(7.2g)を製造した。

250mlのエタノール中の10.5gの4,5-ジヒドロ-4,4-ジメチル-2-(2'-メチル〔1,1'-ビフェニル〕-3-イル)オキサゾール及び17.8mlの濃硫酸の攪拌された溶液を還流で16時間加熱

特開昭60- 94927 (9)

した。反応混合物を室温に冷却し、150 mlの水中に注いだ。混合物を250 mlの水性5%重炭酸ナトリウムで処理し、250 ml部分のジエチルエーテルで4回抽出した。一緒にしたエーテル抽出物は硫酸マグネシウムで乾燥してろ過した。ろ液を減圧下蒸発させ残渣にした。残渣を150 mlの塩化メチレンに取上げろ過した。ろ液は減圧下で蒸発して、固体残渣をカラムクロマトグラフィーによりシリカゲル上で精製してエテル(2'-メチル[1,1'-ビフェニル]-3-カルボキシレート(4.7 g))を製造した。

50 mlの乾燥テトラヒドロフラン中の0.6 gの水素化アルミニウムリチウムの撹拌された懸濁液に滴下により20分間の間に10 mlのテトラヒドロフラン中の4.7 gのエテル(2'-メチル[1,1'-ビフェニル]-3-カルボキシレート)を加えた。完全に添加の後、反応混合物を還流下1.5時間加熱し、次に室温に冷却した。過剰の水素化アルミニウムリチウムは酢酸エテルの数滴の添加により分解した。反応混合物は水中に注いで混合物をエ

ーテル抽出した。抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥してろ過した。ろ液は減圧で蒸留して3-(2'-メチルフエニル)ベンジルアルコール(3.1 g)の任意の油状残留物とした。生成物のIRスペクトルは予想されたものと一致した。

実施例2

(2'-メチル[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチル3-(2,2-ジクロロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

65 mlの乾燥トルエン中の3-(2'-メチルフエニル)ベンジルアルコール(3.1 g、0.016 モル)及び2 mlのピリジンの撹拌された溶液に滴下によりシス、トランス-3-(2,2-ジクロロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボニルクロライド(3.6 g、0.010 モル)を加えた。反応混合物を次に室温で16時間撹拌し、次に100 mlの水中に注ぎ振とうした。トルエン層は分離し、続けて50 mlの希塩酸、50 mlの希水酸化ナトリウム溶液、及び300 mlの水2回で洗った。洗ったトル

エン層を硫酸マグネシウムで乾燥し、トルエンを減圧下で蒸発により除いた。残渣をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーにより1:1のクロロホルム:ヘキサンで溶離して精製し表1の実施例XIXの(2'-メチル[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス、トランス-3-(2,2-ジクロロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート(4.9 g)を与えた。

方法0

2-メチル[1,1'-ビフェニル]-3-メタノールを次の様にして製造した。100 mlの撹拌した50%水性エタノールに2-メチル-3-ニトロベンジルアルコール(41.8 g、0.25 モル)及び85.0グラムの鉄粉を加えた。混合物を還流に持っていく、5.2 mlの炭塩酸をゆつくり加えた。完全に添加後、反応混合物を還流下2時間撹拌した。反応混合物を次にエタノール性15%水酸化カリウムでやや塩基性とした。熱い混合物けいそう土を通してろ過して鉄を除いた。フィルターケーキをエタノールで洗った。ろ液は塩化水素で酸性にし

次に室温で16時間放置した。エタノールを減圧下蒸発で除いた。ヘキサンを残渣に加え、水-ヘキサン共沸物を残留で除いた。ヘキサンの添加及びそれに続く水-ヘキサン共沸物の蒸留による除去を3回繰返した。このようにして得た3-ヒドロキシメチル-2-メチルアニリン塩酸塩残渣を次の様に使用した。

氷水中の3-ヒドロキシメチル-2-メチルアニリン塩酸塩(43.4 g、0.25 モル)及び17.2 mlの濃硫酸の撹拌された溶液を0°Cに冷却し、水中亜硫酸ナトリウム(17.3 g、0.25 モル)の溶液を滴下して加えた。完全に添加後、反応混合物を更に0.5時間撹拌して次に追加の8 mlの濃硫酸を滴下して加えた。温度を0°Cに保つて、水中のヨウ化カリウム(49.8 g、0.30 モル)の溶液を反応混合物に滴下して加え、続いて銅粉0.1 gを加えた。反応混合物をゆつくりと70°Cに温め、そこで1時間撹拌した。反応混合物を次に室温に冷却しながら18時間放置した。反応混合物を次に水中に取り上げクロロホルムで抽出した。クロロホルム抽

特開昭60- 94927 (10)

出物は重亜硫酸ナトリウムの水性飽和溶液で洗い、次に水で洗った。クロロホルム層は乾燥してろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させて3-ヨード-2-メチルベンジルアルコール(15.2g)を暗色固体として与えた。

光反応器中に3-ヨード-2-メチルベンジルアルコール(5.0g、0.02モル)及び800mlのベンゼンを入れた。これに15mlの水中のチオ硫酸ナトリウム(5.0g、0.04モル)を加えた。混合物を30分間アルゴンを用いてバージし、次に200ワット中程度圧の紫外線ランプで36.5時間照射した。反応混合物を次に分液ろうとに移した。光反応器をおよそ各々20mlの水、クロロホルム、及びアセトンで洗った。これらの洗液を分液ろうとに加えた。有機層は0.5M水性チオ硫酸ナトリウムで洗い、次に塩化ナトリウムで飽和した水溶液で洗った。有機層を次に乾燥してろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ油状残留物とした。残留物をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーで1:1ヘキサン:クロロホルムで溶離して精製し、2-メチル

(1,1'-ビフェニル)-3-メタノール(2.4g)を与えた。NMR及びIRスペクトルは名前を挙げた化合物に予想されるものと一致した。

表 1

実施例	エス テ ル 名
I	(4-フルオロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス, <u>トランス</u> -3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
II	(6-フルオロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス-3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
III	(6-フルオロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチル <u>トランス</u> -3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
IV	(4-クロロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス, <u>トランス</u> -3-

表 1 (続き)

実施例	エス テ ル 名
V	(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
VI	(6-クロロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス, <u>トランス</u> -3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
VII	(6-クロロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチル <u>トランス</u> -3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
VIII	(4-ブロモ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス, <u>トランス</u> -3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

表 1 (続き)

実施例	エス テ ル 名
IX	(4-ブロモ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス-3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
X	(4-ブロモ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチル <u>トランス</u> -3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
XI	(2,4-ジクロロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス, <u>トランス</u> -3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
XII	(2,4-ジクロロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチルシス-3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート
XIII	(2,4-ジクロロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)メチル <u>トランス</u> -3-(2,2-ジクロロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

特開昭60- 94927(11)

表 1 (続き)

実施例

エ ス テ ル 名

- 3 - イル) メチル トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XIV

(2,4 - ジフルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XV

(3' - メチル - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス , トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XVI

(2',3',4',5',6' - ペンタフルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス , トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XVII

(2',3',4',5',6' - ペンタフルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス

表 1 (続き)

実施例

エ ス テ ル 名

- 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XVIII

(2',3',4',5',6' - ペンタフルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XIX

(2' - メチル - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス , トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XX

(3' - クロロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス , トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XXI

(3' - クロロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス - 3 - (2,2 - ジ

表 1 (続き)

実施例

エ ス テ ル 名

クロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XXII

(3' - クロロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XXIII

(2' - フルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス , トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XXIV

(3' - フルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス , トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XXV

(3' - フルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス - 3 - (2,2 -

表 1 (続き)

実施例

エ ス テ ル 名

ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XXVI

(3' - フルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XXVII

(4' - フルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス , トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XXVIII

(4' - フルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル シス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

XXIX

(4' - フルオロ - [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) メチル トランス - 3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチル

特開昭60- 94927 (12)

表 1 (続き)

実施例	エ ス テ ル 名
	シクロプロパンカルボキシレート
XXX	(2'-クロロ-[1,1'-ピフェニル] - 3-イル)メチルシス, トランス-3 - (2,2 -ジクロロエテニル) - 2,2 -ジ メチルシクロプロパンカルボキシレート
XXXI	(2'-クロロ-[1,1'-ピフェニル] - 3-イル)メチルシス-3 - (2,2 -ジ クロロエテニル) - 2,2 -ジメチルシク ロプロパンカルボキシレート
XXXII	(2'-クロロ-[1,1'-ピフェニル] - 3-イル)メチルトランス-3 - (2,2 -ジクロロエテニル) - 2,2 -ジメチル シクロプロパンカルボキシレート
XXXIII	(3'-トリフルオロメチル-[1,1'-ピ フェニル] -3-イル)メチルシス, ト ランス-3 - (2,2 -ジクロロエテニル) - 2,2 -ジメチルシクロプロパンカルボ キシレート

表 1 (続き)

実施例	エ ス テ ル 名
XXXIV	(2'-メトキシ-[1,1'-ピフェニル] -3-イル)メチルシス, トランス-3 - (2,2 -ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレ ート
XXXV	(2'-メトキシ-[1,1'-ピフェニル] -3-イル)メチルシス-3 - (2,2 - ジクロロエテニル) - 2,2 -ジメチルシ クロプロパンカルボキシレート
XXXVI	(2',4'-ジクロロ-[1,1'-ピフェニル] -3-イル)メチルシス, トランス-3 - (2,2 -ジクロロエテニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレ ート
XXXVII	(2-メチル-[1,1'-ピフェニル] - 3-イル)メチルシス-3 - (2,2 -ジ クロロエテニル) - 2,2 -ジメチルシク ロプロパンカルボキシレート

表 2

中間体のアルコール又はプロマイド

実施例	調製法	nmrスペクトル 3-イルメチル プロトンのみす べて(δ , 3H)	シスの %	トラン スの%	エステルの同定特性			
					元 素 分 析			
					計 算 値		実 測 値	
					C	H	C	H
I	A	4.60	32	68	64.13	4.87	64.23	4.87
II	A	4.60	100		64.13	4.87	64.37	5.02
III	A			100	64.13	4.87	64.14	4.99
IV	A	4.82	37	63	61.56	4.67	61.33	4.65
V	A	4.43	44	56	61.56	4.67	61.68	4.76
VI	A		100		61.56	4.67	61.64	4.64
VII	A			100				
VIII	A	4.63	53	47	55.54	4.21	55.67	4.06
IX	A		100		55.54	4.21	55.45	4.23
X	A			100				
XI	A	4.83	44	56	56.79	4.08	56.74	4.17
XII	A		100					
XIII	A			100				
XIV	A	4.56	100		61.38	4.41	61.01	4.37
XV	B	4.48	60	40	67.85	5.71	67.21	5.96

特開昭60- 94927(13)

表 2 (続き)

中間体のアルコール又はプロマイド

エステル の 同定特性

実施例	調製法	nmrスペクトル 3-イルメチル プロトンのみす べて(δ , 3H)	シスの %	トラン スの%	元 素 分 析			
					計 算 値		実 測 値	
					C	H	C	H
XVI	D		40	60	54.21	3.25	54.81	3.47
XVII	D		100		54.21	3.25	54.80	3.64
XVIII	D			100	54.21	3.25	55.11	3.52
XIX	F		33	67	67.86	5.71	67.64	5.72
XX	C	4.47	50	50	61.56	4.67	60.70	4.56
XXI	C		100		61.56	4.67	61.43	4.91
XXII	C			100				
XXIII	B	4.50	50	50	64.13	4.80	64.42	4.69
XXIV	C	4.48	46	54	64.13	4.87	63.99	4.63
XXV	C		100					
XXVI	C			100				
XXVII	C		27	73				
XXVIII	C							
XXIX	C			100	64.13	4.80	64.42	4.69
XXX	B	4.50	52	48	61.56	4.67	60.36	4.49

表 2 (続き)

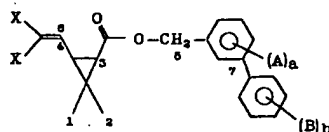
中間体のアルコール又はプロマイド

エステル の 同定特性

実施例	調製法	nmrスペクトル 3-イルメチル プロトンのみす べて(δ , 3H)	シスの %	トラン スの%	元 素 分 析			
					計 算 値		実 測 値	
					C	H	C	H
XXXI	B		100		61.56	4.67	61.61	4.75
XXXII	B			100				
XXXIII	B	4.57	48	52	59.61	4.32	59.21	4.19
XXXIV	B	4.49	54	46	65.19	5.47	65.32	5.39
XXXV	B		100					
XXXVI	B		63	37	56.79	4.08	57.36	4.73
XXXVII	G	4.70	100					

特開昭60- 94927(14)

表 2 (続 き)
 エステルの同定特性 (続 き)
 nmr スペクトル



実施例	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
I	1.17 (s, 3H)	1.23 (s, 3H)	1.57 - 2.38 (m, 4H)	
	1.27 (s, 3H)	1.30 (s, 3H)		
II	1.22 (s, 3H)	1.25 (s, 3H)	1.77 - 2.17 (m, 2H)	
III	1.17 (s, 3H)	1.27 (s, 3H)	1.65 - 1.58 (d, 1H)	
			2.12 - 2.35 (dd, 1H)	
IV	1.15 (s, 3H)	1.20 (s, 3H)	1.63 - 2.39 (m, 4H)	
	1.25 (s, 3H)	1.27 (s, 3H)		
V	1.13 (s, 3H)	1.20 (s, 3H)	1.40 - 2.35 (m, 4H)	
	1.23 (s, 3H)	1.27 (s, 3H)		
VI	1.21 (s, 3H)	1.27 (s, 3H)	1.77 - 2.20 (m, 2H)	
VII	1.17 (s, 3H)	1.27 (s, 3H)	1.58 - 1.68 (d, 1H)	2.13 - 2.37 (dd, 1H)

表 2 (続 き)
 エステルの同定特性 (続 き)
 nmr スペクトル

実施例	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
VIII	1.17 (s, 3H)	1.23 (s, 3H)	1.63 - 2.40 (m, 4H)	
	1.25 (s, 3H)	1.28 (s, 3H)		
IX				
X	1.18 (s, 3H)	1.30 (s, 3H)	1.66 - 1.73 (d, 2H)	
			2.18 - 2.42 (dd, 2H)	
XI	1.15 (s, 3H)	1.20 (s, 3H)	1.58 - 2.37 (m, 4H)	
	1.25 (s, 3H)	1.28 (s, 3H)		
XII	1.20 (s, 3H)	1.26 (s, 3H)	1.77 - 2.18 (m, 2H)	
XIII	1.16 (s, 3H)	1.30 (s, 3H)	1.59 - 1.67 (d, 1H)	2.17 - 2.39 (dd, 1H)
XIV	1.18 (s, 3H)	1.25 (s, 3H)	1.72 - 2.14 (m, 2H)	
XV	1.13 (s, 3H)	1.20 (s, 3H)	1.57 - 2.36 (m, 4H)	
	1.26 (s, 3H)	1.28 (s, 3H)		
XVI	1.17 (s, 3H)	1.24 (s, 6H)	1.57 - 2.33 (m, 4H)	
	1.27 (s, 3H)			
XVII	1.23 (s, 6H)		1.78 - 2.18 (m, 2H)	

特開昭60- 94927 (15)

表 2 (続き)
 エステルの同定特性 (続き)
 nmr スペクトル

実施例	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
XVIII	1.17 (s, 3H)	1.30 (s, 3H)	1.57 - 1.67 (d, 1H)	2.10 - 2.33 (dd, 1H)
XIX	1.17 (s, 3H) 1.23 (s, 3H)	1.20 (s, 3H) 1.25 (s, 3H)	1.57 - 2.35 (m, 4H)	
XX	1.17 (s, 3H) 1.26 (s, 3H)	1.23 (s, 3H) 1.30 (s, 3H)	1.62 - 2.40 (m, 4H)	
XXI	1.23 (s, 3H)	1.26 (s, 3H)	1.80 - 2.20 (m, 2H)	
XXII	1.17 (s, 3H)	1.32 (s, 3H)	1.63 - 1.73 (d, 1H)	2.17 - 2.40 (dd, 1H)
XXIII	1.17 (s, 3H) 1.25 (s, 3H)	1.23 (bs, 6H)	1.58 - 2.23 (m, 4H)	
XXIV	1.13 (s, 3H) 1.23 (s, 3H)	1.20 (s, 3H) 1.27 (s, 3H)	1.57 - 2.34 (m, 4H)	
XXV				
XXVI	1.17 (s, 3H)	1.30 (s, 3H)	1.63 - 1.71 (d, 1H) 2.18 - 2.42 (dd, 1H)	

表 2 (続き)
 エステルの同定特性 (続き)
 nmr スペクトル

実施例	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
XXVII	1.13 (s, 3H) 1.23 (s, 3H)	1.20 (s, 3H) 1.26 (s, 3H)	1.57 - 2.33 (m, 4H)	
XXVIII				
XXIX	1.17 (s, 3H)	1.32 (s, 3H)	1.63 - 1.71 (d, 1H)	2.17 - 2.40 (dd, 1H)
XXX	1.16 (s, 3H) 1.25 (s, 3H)	1.22 (s, 3H) 1.28 (s, 3H)	1.60 - 2.39 (m, 4H)	
XXXI	1.22 (s, 3H)	1.23 (s, 3H)	1.76 - 2.20 (m, 2H)	
XXXII	1.17 (s, 3H)	1.30 (s, 3H)	1.62 - 1.72 (d, 1H)	2.17 - 2.40 (dd, 1H)
XXXIII	1.17 (s, 3H) 1.27 (s, 3H)	1.23 (s, 3H) 1.30 (s, 3H)	1.62 - 2.40 (m, 4H)	
XXXIV	1.13 (s, 3H)	1.22 (s, 3H)	1.58 - 2.33 (m, 4H)	
XXXV	1.18 (s, 3H)	1.27 (s, 3H)	1.68 - 2.16 (m, 2H)	
XXXVI	1.15 (s, 3H) 1.27 (s, 3H)	1.25 (s, 3H) 1.30 (s, 3H)	1.60 - 2.39 (m, 4H)	
XXXVII	1.24 (s, 3H)	1.27 (s, 3H)	1.68 - 2.21 (m, 2H)	

特開昭60- 94927 (16)

表 2 (続き)
エステル同定特性 (続き)

nmr スペクトル			
実施例	H ₅	H ₆	H ₇
I	5.23 (bs, 4H)	5.52 - 5.65 (d, 1H) 6.17 - 6.33 (dd, 1H)	6.95 - 7.65 (m, 16H)
II	5.08 (s, 2H)	6.15 - 6.30 (dd, 1H)	6.92 - 7.57 (m, 8H)
III	5.10 (s, 2H)	5.48 - 5.60 (d, 1H)	6.91 - 7.53 (m, 8H)
IV	5.26 (s, 2H) 5.28 (s, 2H)	5.50 - 5.67 (d, 1H) 6.20 - 6.37 (dd, 1H)	7.17 - 7.62 (m, 16H)
V	5.10 (s, 2H) 5.13 (s, 2H)	5.52 - 5.67 (d, 1H) 6.15 - 6.30 (dd, 1H)	7.13 - 7.51 (m, 16H)
VI	5.10 (s, 2H)	6.17 - 6.33 (dd, 1H)	7.13 - 7.52 (m, 8H)
VII	5.13 (s, 2H)	5.55 - 5.67 (d, 1H)	7.03 - 7.42 (m, 8H)
VIII	5.25 (s, 2H) 5.28 (s, 2H)	5.55 - 5.68 (d, 1H) 6.20 - 6.35 (dd, 1H)	7.21 - 7.70 (m, 16H)
IX			
X	5.30 (s, 2H)	5.57 - 5.70 (d, 1H)	7.25 - 7.72 (m, 8H)
XI	5.47 (s, 2H) 5.50 (s, 2H)	5.57 - 5.67 (d, 1H) 6.20 - 6.37 (dd, 1H)	7.13 - 7.43 (m, 14H)
XII	5.50 (s, 2H)	6.21 - 6.37 (dd, 1H)	7.13 - 7.43 (m, 7H)

表 2 (続き)
エステル同定特性 (続き)

nmr スペクトル			
実施例	H ₅	H ₆	H ₇
XIII	5.52 (s, 2H)	5.55 - 5.70 (d, 1H)	7.13 - 7.50 (m, 7H)
XIV	5.18 - 5.25 (t, 2H)	6.17 - 6.28 (dd, 1H)	6.74 - 7.55 (m, 7H)
XV	5.09 (s, 2H) 5.13 (s, 2H)	5.45 - 5.60 (d, 1H) 6.17 - 6.37 (dd, 1H)	2.36 (s, 6H) 6.95 - 7.50 (m, 16H)
XVI	5.13 (s, 4H)	5.47 - 5.60 (d, 1H) 6.10 - 6.25 (dd, 1H)	6.78 - 7.46 (m, 8H)
XVII	5.17 (s, 2H)	6.15 - 6.30 (dd, 1H)	7.03 - 7.51 (m, 4H)
XVIII	5.17 (s, 2H)	5.50 - 5.63 (d, 1H)	6.83 - 7.48 (m, 4H)
XIX	5.10 (s, 2H) 5.15 (s, 2H)	5.48 - 5.61 (d, 1H) 6.15 - 6.30 (dd, 1H)	2.25 (s, 6H) 7.07 - 7.51 (m, 16H)
XX	5.17 (s, 2H) 5.21 (s, 2H)	5.57 - 5.68 (d, 1H) 6.22 - 6.38 (dd, 1H)	7.23 - 7.63 (m, 16H)
XXI	5.18 (s, 2H)	6.20 - 6.37 (dd, 1H)	7.23 - 7.60 (m, 8H)
XXII	5.22 (s, 2H)	5.57 - 5.70 (d, 1H)	7.25 - 7.60 (m, 8H)
XXIII	5.13 (bs, 4H)	5.48 - 5.63 (d, 1H) 6.13 - 6.30 (dd, 1H)	6.81 - 7.48 (m, 16H)
XXIV	5.10 (s, 2H)	5.47 - 5.61 (d, 1H)	6.77 - 7.45 (m, 8H)

特開昭60- 94927 (17)

表 2 (続き)

エステル同定特性 (続き)

nmr スペクトル

実施例	H _a	H _b	H _c
	5.13 (s, 2H)	6.15 - 6.30 (dd, 1H)	
XXV			
XXVI	5.22 (s, 2H)	5.57 - 5.71 (d, 1H)	6.83 - 7.57 (m, 8H)
XXVII	5.07 (s, 2H)	5.44 - 5.58 (d, 1H)	6.85 - 7.55 (m, 16H)
	5.12 (s, 2H)	6.10 - 6.27 (dd, 1H)	
XXVIII			
XXIX	5.21 (s, 2H)	5.54 - 5.70 (d, 1H)	6.93 - 7.63 (m, 8H)
XXX	5.17 (s, 2H)	5.53 - 5.68 (d, 1H)	7.17 - 7.58 (m, 16H)
	5.20 (s, 2H)	6.20 - 6.37 (dd, 1H)	
XXXI	5.17 (s, 2H)	6.20 - 6.36 (dd, 1H)	7.15 - 7.43 (m, 8H)
XXXII	5.22 (s, 2H)	5.57 - 5.70 (d, 1H)	7.27 - 7.43 (m, 8H)
XXXIII	5.19 (s, 2H)	5.55 - 5.70 (d, 1H)	7.23 - 7.83 (m, 16H)
	5.23 (s, 2H)	6.23 - 6.37 (dd, 1H)	
XXXIV	5.08 (s, 2H)	5.45 - 5.60 (d, 1H)	3.73 (s, 6H)
	5.12 (s, 2H)	6.13 - 6.30 (d, 1H)	6.77 - 7.46 (m, 16H)
XXXV	5.13 (s, 2H)	6.23 - 6.40 (dd, 1H)	3.73 (s, 3H)
			6.80 - 7.50 (m, 7H)

表 2 (続き)

エステル同定特性 (続き)

nmr スペクトル

実施例	H _a	H _b	H _c
XXXVI	5.15 (s, 2H)	5.53 - 5.67 (d, 1H)	7.17 - 7.53 (m, 7H)
	5.18 (s, 2H)	6.18 - 6.34 (dd, 1H)	
XXXVII	5.19 (s, 2H)	6.18 - 6.33 (dd, 1H)	2.21 (s, 1H)
			7.19 - 8.40 (m, 8H)

特開昭60- 94927 (18)

本発明の殺虫殺ダニ性エステル類の正常な使用においては、エステルは通常混合又は希釈されず使用されることはなくて、普通には適用方法と矛盾せず、又殺虫殺ダニの有効量の置換〔1,1'-ピフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートからなる適当な処方された組成物で使われるであろう。大抵の殺有害生物剤のように本発明のエステル類は、殺虫剤又は殺ダニ剤の処方と施用の方法が材料の活性に影響するであろう容認される事実を認めつつ、活性成分の分散を促進するために普通使用される殺業上受け入れられる表面活性剤や担体と配合してよい。本発明のエステルは例えば噴霧剤、粉剤、顆粒剤として、有害生物の抑制が希望される区域に適用される。施用する形態は勿論有害生物と環境によつて変化する。このように本発明のエステルは大粒の顆粒に、微粉々剤に、水和剤に、乳化しうる濃厚物に、溶液等に処方してよい。

顆粒剤は、例えばアタパールジャイト粘土又は砂

のようなエステルの担体としての役割をする多孔性又は非多孔性粒子からつくつてよい。顆粒々子は比較的大きくて、典型的には約400~2500ミクロンの直径である。粒子は溶液からエステルを浸透させても又エステルで被覆してもよく、時には緩衝剤が使用される。顆粒は一般に殺虫有効量として活性成分1~15%、好ましくは3~10%を含有する。

粉剤はエステルと、滑石、アタパールジャイト粘土、キーゼルグア、栗ろう石、白亜、珪藻土、磷酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸、小麦粉及び他の有機及び無機固体の微粉末で、殺虫剤の担体として働くものとの混合物である。微粉固体は約50ミクロン以下の平均粒径をもつ。昆虫及びダニを抑制するために有用で典型的な粉剤処方は、10部の〔1,1'-ピフェニル〕-3-イルメチルシス-3-(2,2-ジクロロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、30部のペントナイト粘土及び60部の滑石を含有する。

本発明のエステルは適当な液体中に溶解又は乳化することにより液体の濃厚物に、又滑石、粘土及び殺有害生物剤技術で使用される他の既知の固体担体と混合して固体濃厚物につくつてもよい。濃厚物は殺虫性又は殺ダニ性の有効量として、約5~50%の置換〔1,1'-ピフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、例えば(2'-メチル-〔1,1'-ピフェニル〕-3-イル)メチル3-(2,2-ジクロロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートと、表面活性剤の分散剤、乳化剤及び湿潤剤を含めて、95~50%の不活性材料を含有する組成物である。濃厚物は噴霧剤としての実験の適用には水又は他の液体により、又は粉剤としての使用のためには追加の固体担体によつて希釈する。

濃厚物の製造は本発明の低融点生成物の輸送のため有用である。そのような濃厚物は低融点固体生成物を1%又はそれ以上の溶剤と一緒に溶解することによつて濃厚物をつくり、これを顆粒を生

成物の凝固点又はそれ以下に冷却して固化する。

固体濃厚物(これは又水和剤とよばれる)用の典型的な担体は、フラー土、粘土、シリカ及び他の高度吸収材、容易に湿潤する無機希釈材を包含する。昆虫やダニの抑制に有用な固形濃厚物処方は、湿潤剤としてリグニンスルホン酸ナトリウムとラウリル硫酸ナトリウムを各1.5部、(2'-フルオロ-〔1,1'-ピフェニル〕-3-イル)メチル3-(2,2-ジクロロエチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート25部及びペントナイト粘土72部を含有する。

有用な液体濃厚物は乳化可能な濃厚物を含み、これは水又は他の液状担体中に容易に分散する均質な液体又はペースト組成物である。これらは液体又は固体乳化剤とエステルそのものからなつていてもよいが、又はキシレン、重質の芳香族ナフサ、イソホロン及び他の比較的不揮発性の有機溶剤を含有してよい。使用にあつて、これら濃厚物は水又は他の液体担体中に分散し、普通にはスプレーとして処理すべき区域に適用する。

特開昭60- 94927 (19)

殺有害生物剤処方中使用される典型的な表面活性の湿潤剤、分散剤及び乳化剤は、例えばアルキル及びアルキルアリアルスルホネート及びサルフェート及びそれらのナトリウム塩類；脂肪族のメチルタウリドを包含するアルキルアミドスルホネート；アルキルアリアルポリエーテルアルコール、硫酸化高級アルコール、ポリビニルアルコール；ポリエチレンオキシド；硫酸化動植物油；硫酸化石油；多価アルコールの脂肪酸エステル及びそのようなエステルのエチレンオキシド付加生成物；及び長鎖メルカプタンとエチレンオキシドの付加生成物を含む。有用な表面活性剤の多くの他の型は市場で入手できる。使用するとき表面活性剤は通常には殺虫性、殺ダニ性組成物の約1〜15重量%を構成する。

他の有用な処方には、アセトン又は他の有機溶剤のような希望の濃度で完全に溶解する溶剤中の活性成分の単純溶液を包含する。

施用のため希釈した殺虫殺ダニ組成物中の置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-

-ジハロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート)の殺虫又は殺ダニ的に有効な量は、常態では約0.001重量%から約2重量%の範囲である。この技術で知られている噴霧や粉末散布の組成物の多くの変形が、この技術に知られているか又は明らかになつている組成中で本発明のエステルを置きかえることにより使用しうる。

本発明の殺虫殺ダニ組成物は、他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、植物生長調節剤、肥料等を含む他の活性成分と一緒に処方できる。昆虫とダニを抑制する組成物の使用においては、置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート)の殺虫又は殺ダニ的に有効な量を、抑制を希求する区域に適用することのみが必要である。大抵の施用に対して、〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート)の殺虫又は殺ダニ的に有効な量は、ヘクタール当り約75〜4000g、好ましくはヘクタール

ル当り150g〜3000gであろう。

表1の置換〔1,1'-ビフェニル〕-3-イルメチル3-(2,2-ジハロエチニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート)の殺虫及び殺ダニ活性を下記のように評価した。

エステル(0.26g)を20mlのアセトンに溶解し、この溶液をイソオクテルフエニルポリエトキシエタノール1滴を含む水180ml中に分散した。更に小瓶の活性成分を含有する試験溶液を準備するために、1250ppmのエステルを含有しているこの溶液のアリコートを適当量の水で希釈した。

試験生物と手法は下記の通りである。

メキシカン ビーン ビートル(*Epilachna varivestis* Muls.)と南部アワヨトウ(*Spodoptera eridania* [Cram.])に対する活性は、ぶちのウズラマメ(pinto bean)植物体の葉を試験溶液に浸し、群衆が乾燥したとき葉に適当な未成熟の虫をたからせて評価した。エンドウマメアリマキ(*Acyrtosiphon pisum* [Harris])に対する活性は、成熟したアリマキをたからせる前に葉を浸

したそらまめ(broad bean)植物体の葉上で評価した。二点クモダニ(*Tetranychus urticae* Koch)に対する活性は、葉に成熟したダニをたからせた後で浸漬したぶちのウズラマメ植物体上で評価した。ナガカメムシ(*Oocypeltus fasciatus* [Dallas])とアンズゾウムシ(*plum curculio*)(*Conotrachelus nenuphar* [Herbst])に対する活性は、成熟した昆虫を入れた硝子皿又はびん中に試験溶液を噴霧して評価した。試験中のすべての生物は26.7°Cと50%の相対湿度で48時間の間さらして保持室内に保つた。この時間の終りに死んだ虫又はダニと生きている虫又はダニを数えて、殺虫百分率を計算した。これらの試験結果は表3にまとめてある。

本発明の多数の殺虫性及び殺ダニ性化合物も、この技術の熟練者によく知られた手法を使用して種々の昆虫種に対する局所的適用での効力に対して評価された。例えば実施例XXXVIIIの化合物は南部アワヨトウの幼虫や他の種に対してそのように評価され、南部アワヨトウのデータからLD₅₀=25

特開昭60- 94927 (20)

ナノグラム/昆虫が決定された。

表 3 (続き)

表 3				殺 虫 百 分 率			
置換 [1,1'-ピフエニル] - 3 - イルメチル 3 - (2,2 - ジハロエテニル) - 2,2 - ジメチル シクロプロパンカルボキシレート の 活性				殺 虫 百 分 率			
下配実施例 の 化 合 物	濃 度 ppm	メキシカン ビーンビートル	南部アワ ヨ ト ウ	下配実施例 の 化 合 物	濃 度 ppm	メキシカン ビーンビートル	南部アワ ヨ ト ウ
I	1250	100	100	XIV	1250	100	100
II	1250	100	100	XV	1250	100	100
III	1250	100	100	XVI	1250	11	100
IV	1250	100	100	XVII	1250	100	100
V	1250	100	100	XVIII	1250	100	100
VI	1250	100	100	XIX	512	100	100
VII	1250	100	100	XX	1250	94	100
VIII	1250	100	100	XXIII	512	100	100
IX	1250	100	100	XXIV	1250	100	100
X	1250	100	100	XXV	1250	100	100
XI	1250	100	100	XXX	1250	100	100
XII	1250	100	100	XXXIII	1250	71	100
XIII	1250	100	100	XXXIV	1250	100	100
				XXXVI	512	100	100

表 3 (続き)

殺 虫 百 分 率				
下配実施例 の 化 合 物	エンドウマメ アリ マ キ	二 点 クモダニ	ナ ガ カメムシ	アンズ ゾウムシ
I	100	95.7	100	100
II	100	96.6	100	
III	100	0	100	
IV	100	21	95.4	29
V	100	61	100	
VI	100	96	100	
VII	100	8	100	
VIII	100	0	100	100
IX	100	76	50	0
X	100	0	100	15
XI	100	100	100	
XII	100	100	100	
XIII	100	100	100	
XIV	100	100	100	100
XV	100	0	95	65
XVI	100	0	99	

表 3 (続き)

殺 虫 百 分 率				
下配実施例 の 化 合 物	エンドウマメ アリ マ キ	二 点 クモダニ	ナ ガ カメムシ	アンズ ゾウムシ
XVII	90	0	15	
XVIII	100	0	57	
XIX	100	0		
XX	100	0	91	30
XXIII	100 ^a	94 ^a		
XXIV	100	96.1	100	
XXV	100	78	100	
XXX	100	74	100	100
XXXIII	100	0	100	
XXXIV	100	100	100	
XXXVI	89	0		

^a 500 ppm

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.